

ALCALIMÉTRIE ET ACIDIMÉTRIE

DANS LA

SÉRIE ORGANIQUE

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le **Mai 1900**

PAR

A. ASTRUC

Pharmacien de 1^{re} classe

Licencié ès sciences

Ex-Interne des Hôpitaux (Concours 1896)

Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie (1894-95 — 1896-97)

Prix de la Ville de Montpellier (1898)

Lauréat de la Faculté des Sciences (Prix Tempié, 1899)

Aide-préparateur de Chimie à l'Ecole supérieure de Pharmacie

Essayeur de la Garantie

POUR OBTENIR LE GRADE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

(Diplôme supérieur)



MONTPELLIER

IMPRIMERIE CHARLES BOEHM

DELORD-BOEHM ET MARTIAL, Successeurs

ÉDITEURS DU NOUVEAU MONTPELLIER MÉDICAL

—
1900

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

PROFESSEURS

MM. G. MASSOL (I. P. ☞), DIRECTEUR.	<i>Physique.</i>
L. COURCHET (I. P. ☞).....	{ <i>Hist. natur. des médicaments et Botanique.</i>
C. ASTRE (I. P. ☞).....	
JADIN (A. ☞), chargé du cours....	<i>Chimie générale.</i>
FONZES-DIACON (A. ☞), ch. du c.	<i>Pharmacie.</i>
	{ <i>Chimie analytique et Toxicologie.</i>

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. PLANCHON, agrégé.....	<i>Organograph. et mat. méd.</i>
JADIN, agrégé.....	<i>Pharmacie galénique.</i>
IMBERT, agrégé.....	<i>Chimie minérale.</i>
FONZES-DIACON, agrégé.....	<i>Analyse qualitative.</i>
BELUGOU, chargé de cours.....	<i>Minéralogie et Hydrolog.</i>
GAUCHER, chargé de cours.....	<i>Botanique cryptogamique.</i>

AGRÉGÉS

MM. PLANCHON (A. ☞).
JADIN (A. ☞).
IMBERT (A. ☞).
FONZES-DIACON (A. ☞).

Secrétaire : H. GOT (I. P. ☞).

NOTA.— L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MONSIEUR HENRI IMBERT

Professeur agrégé à l'Ecole supérieure de Pharmacie
Directeur du Laboratoire des Recherches chimiques

A. ASTRUC

ALCALIMÉTRIE ET ACIDIMÉTRIE

DANS LA

SÉRIE ORGANIQUE

INTRODUCTION

M. Berthelot définit la neutralité chimique des sels¹ par le « rapport équivalent entre l'acide et la base qui se combinent exactement ». Pour constater cette neutralité d'une façon commode on a fait usage de matières colorantes susceptibles de prendre des teintes différentes suivant qu'il y a excès de base ou d'acide. Dans ce but ont été successivement employés : la teinture de tournesol, l'hélianthine A, l'hélianthine B, la phénolphthaléine, le bleu Poirrier, le bichromate de potasse, le tournesol orcine, l'acide rosolique, le rouge du Congo, les tropéolines 00 et 000, le violet de méthyle, etc.

On sait, en outre, que certaines substances chimiques se comportent diversement si on effectue la neutralisation vis-à-vis de réactifs colorants différents.

¹ Berthelot ; *Thermochimie*. Gauthier-Villars, Paris 1897, pag. 356.

Les sels théoriquement neutres de chrome, d'alumine, de zinc, de nickel, de cobalt, en solution dans l'eau, rougissent la teinture de tournesol.

D'autre part, certains sels sans action sur la tropéoline sont nettement basiques au tournesol ainsi que l'a montré Miller en 1878 ¹.

Les sels d'aniline, d'après Lunge ², neutres à l'orangé n° 3 ou hélianthine A, sont acides au tournesol; l'aniline, la toluidine, la xyloidine, la quinoléine, virent en présence de méthylorange lorsqu'on emploie sensiblement une molécule d'acide pour une molécule de base.

Plus tard, en 1889, A. Colson ³ a reconnu dans une étude de l'éthylènediphényldiamine, de l'éthylèneditolylldiamine, de la butylènediphényldiamine que les diamines secondaires aromatiques à radical gras ont une basicité accusée par le méthylorange et n'agissent pas sur la phénolphtaléine. La nicotine, d'après le même auteur ⁴, possède deux basicités différentes, une accusée par le tournesol, l'autre par l'orangé Poirrier n° 3.

Le rouge du Congo a servi en 1886 à Julius ⁵ pour le titrage de l'aniline.

Cependant, Muller ⁶ a indiqué que les chlorhydrates d'amines sont susceptibles de se dissocier sous l'influence de l'eau, ce qui complique encore les phénomènes d'alcalimétrie. Ainsi, une solution concentrée de chlorhydrate d'aniline, neutralisée jusqu'à coloration rose de la phtaléine, se décolore quand on l'étend d'eau ou quand on la chauffe.

¹ *Berichte*, 1878, pag. 460.

² *Dingler's polytechnischen journal*, tom. CCLI, pag. 36.

³ C. R., tom. CV, pag. 1014.

⁴ C. R., tom. CIX, pag. 743.

⁵ *Chim. Ind.*, 1886, pag. 109.

⁶ C. R., tom. CX, pag. 588.

Ces données ont été appliquées, d'abord en 1883, puis en 1897, par MM. Menschoutkine et Dibowsky¹ au titrage de sels de certaines bases organiques, au moyen de solutions alcalines (potasse, soude, baryte, ammoniacque) en se servant de phénolphtaléine comme réactif indicateur.

Une méthode de dosage des alcaloïdes, sensiblement analogue, a été successivement signalée par MM. Léger², Plugge³ et Barthe⁴.

L'existence de basicités différentes dans les amines polyatomiques d'Hoffmann, qui avait échappé à Cloez, a été démontrée expérimentalement par MM. Colson et G. Darzens⁵ au moyen de l'éthylènediamine. Et dernièrement, M. Berthelot a repris cette question en y joignant l'étude de la diéthylènediamine⁶ ou pipérazine. Ces diamines sont monoacides à la phtaléine du phénol et biacides à l'orangé n° 3.

On peut encore constater des phénomènes analogues pour d'autres séries de corps tels que les phénols et les acides. C'est ainsi que E. Lellmann⁷, en versant une lessive de soude très étendue dans une solution d'ortho, de méta et de paraoxybenzoate de sodium, jusqu'à coloration rose de quantités égales de phtaléine, a déduit que l'isomérisie de position exerce une influence manifeste sur l'énergie des bases et des acides.

Selon MM. Berthelot et Werner⁸, la tribromorésorcine est

¹ *Journal de physiq. chim.*, rus., tom. XV, pag. 95 et tom. XXIX, pag. 241.

² *Journal pharmacie et chimie* (5), tom. XI, pag. 425.

³ *Journal pharmacie et chimie* (5) tom. XV, pag. 571.

⁴ C. R., tom. CXV, pag. 512.

⁵ C. R., tom. CXVIII, pag. 250.

⁶ C. R., tom. CXXIX, pag. 693.

⁷ *D. Ch. Ges.*, tom. XXII, pag. 2101.

⁸ C. R., tom. C, pag. 689.

monobasique à la phénolphtaléine, vire peu nettement au tournesol, tandis que la résorcine est neutre à ces réactifs.

Thomson, en 1883¹, et après lui Joly², en 1885, ont montré que le méthylorange définit l'acide phosphorique comme monobasique et la phénolphtaléine comme bibasique. Un an après, le bleu Poirrier était signalé par MM. Engel et Ville³ comme caractérisant la fonction acide des acides faibles et l'acide phosphorique comme tribasique.

Depuis lors, M. Cavalié⁴, MM. Belugou⁵ et Imbert⁶, aux travaux desquels j'ai collaboré, ont indiqué tour à tour que les acides monoalcoylphosphoriques se comportent d'une façon identique à celle de l'acide phosphorique vis-à-vis de la phtaléine et de l'hélianthine et que les acides dialcoylphosphoriques sont monobasiques aux deux réactifs.

Enfin, dans ces derniers temps, M. Lobry de Bruyn⁷ a employé le rouge du Congo pour mesurer l'énergie relative des acides.

Mais il convient de signaler un fait analogue à celui qui a été indiqué pour les amines, la dissociation par l'eau des sels alcalins des acides faibles, tels que les acides gras (Muller).

Dans toutes les expériences citées précédemment, les auteurs ne paraissent se préoccuper que d'étudier méthodiquement les manières de se comporter des divers réactifs colorants.

¹ *Chem. News*, 1883, pag. 123.

² *C. R.*, tom. XCIV, pag. 529.

³ *C. R.*, tom. C, pag. 1073 et *An. Ph. et Chim.* (6) tom. VIII, pag. 504.

⁴ Cavalié ; *Recherches sur les éthers phosphoriques*. Thèse doctorat ès sciences. Paris, 1898.

⁵ Belugou ; *Propriétés des acides alcoyl'phosphoriques*. Thèse pharmacien supérieur. Montpellier, 1898.

⁶ Imbert et Astruc ; *C. R.*, 13 décembre 1898.

⁷ *Rev. tr. Chim. Pays-Bas*, tom. XVIII, pag. 299.

MM. Thomson ¹, Halphen ² et Glaser ³ ont tenté d'en effectuer une sorte de classification. Ils les divisent en :

- 1) Réactifs plus sensibles aux alcalis qu'aux acides ;
- 2) — — — — — acides — — — — — alcalis ;
- 3) — — — — — intermédiaires.

D'autre part, il est démontré que, dans la neutralisation réciproque des acides et des bases, la chaleur dégagée dans la réaction varie suivant les corps examinés, l'état initial et l'état final étant identiques. C'est ainsi, par exemple, qu'une amine grasse, telle que l'éthylamine, dégage, par son union avec un acide minéral (HCl), une quantité de chaleur supérieure à celle que produit l'aniline dans les mêmes conditions.

Dans le même ordre d'idées, M. Colson ⁴ a montré que la thermochimie confirme l'existence de deux basicités différentes dans la nicotine, révélées déjà par les réactifs indicateurs ; le dégagement de chaleur est de 8^{Cal.}05 pour la première molécule d'HCl ajouté et 3^{Cal.}47 pour la deuxième.

D'après les expériences de M. Léo Vignon sur les chaleurs de combinaison des monoamines primaires, secondaires, tertiaires, avec les acides, la substitution des radicaux méthylés à H dans la molécule de l'ammoniaque ou de l'aniline affaiblit fort peu la fonction basique, tandis que celle du radical C⁶H⁵ l'atténue dans des proportions considérables.

¹ Thomson ; *loc. cit.*

² *Journal pharmacie et chimie*, (6) tom IV, pag. 516 et 551.

³ *Zeitsch. f. analyt. Chemie*, 1899, pag. 273.

⁴ C. R., tom. CIX, pag. 743.

Les phénols et les amines donnent lieu à des observations de même nature.

Non seulement cette variation de l'énergie est manifeste pour les corps de la même série à poids moléculaire différent, mais elle est surtout intéressante pour les produits de substitution à H d'un groupement électronégatif tel que Cl, Br, OH, AzO^2 .

Les chaleurs de neutralisation des phénols chlorés, bromés et nitrés, suivant M. Werner ¹, accusent une augmentation de l'énergie acide d'autant plus considérable que les substitutions sont plus nombreuses.

Un résultat analogue a été obtenu par MM. Berthelot et Werner ² pour les bromorésorcines ³.

De même les acides chloracétique et chlorobenzoïque dégagent, à la neutralisation, 1 Cal. à 1 Cal. 5 de plus que les acides acétique et benzoïque (Rivals) ⁴.

Mais il y a plus; les ortho, méta et paranitrophénols ne présentent pas la même acidité. L'affinité acide de l'orthonitrophénol déterminée thermochimiquement est supérieure à celle des para et des métanitrophénols (MM. Alexeyeff et Werner ⁵).

L'étude des acides nitrobenzoïques a révélé des phénomènes de même nature (MM. Alexeyeff et Werner, M. Massol).

Les acides nitro ⁶ et oxybenzoïques ⁷, les acides phtaliques ⁸

¹ *Bul. Soc. Chim.* (2), tom. L, pag. 3.

² *C. R.*, tom. XCVIII, pag. 1333.

³ *C. R.*, tom. C, pag. 689.

⁴ *C. R.*, tom. CXXII, pag. 480.

⁵ *Bul. Soc. Chim.* Nouvelle série, tom. II, pag. 717.

⁶ *Bul. Soc. Chim.* (3), tom. XI, pag. 560.

⁷ *Bul. Soc. Chim.* (3), tom. XIX, pag. 249.

⁸ G. Massol; *Etude thermique des acides organiques, etc.* Thèse Doctorat ès sciences. Paris, 1893, pag. 23.

ont permis à M. Massol de démontrer que l'influence de OH, CO²H, AzO² est considérable en position ortho, plus faible en méta et en para.

La variation de l'énergie chimique n'est donc pas due seulement à l'augmentation du poids moléculaire¹. Dans les isomères, la position même des éléments électronégatifs exerce une grande influence et doit entrer en ligne de compte.

Cependant, des résultats en apparence contradictoires ressortent des données thermochimiques suivant la nature de l'état initial et de l'état final des combinaisons auxquelles ils sont rapportés.

MM. Gal et Werner² avaient pensé que « l'introduction de OH dans les acides malonique, succinique abaisse la chaleur de neutralisation de près de 2 Calories » et accuse ainsi une diminution d'affinité pour les bases.

M. Massol³ fait remarquer que, si l'on rapporte ces résultats aux chaleurs de formation des sels à l'état solide, les quantités de chaleur dégagées par les acides-alcools sont supérieures de plusieurs calories à celles de l'acide à fonction simple correspondant.

Seules les chaleurs de formation montrent bien l'influence des oxyhydriles alcooliques dans l'augmentation de l'acidité sur l'acide normal à même nombre d'atomes de carbone parce qu'on évite ainsi les phénomènes thermiques complexes de dissolution.

Les chaleurs de neutralisation des acides normaux et non normaux de la série oxalique, de l'acide tricarballoylique et

¹ Massol ; *loc. cit.*

² C. R., tom. CIII, pag. 871.

³ Massol ; *loc. cit.*, pag. 33.

des acides phtaliques et les chaleurs de formation de leurs sels ont donné à M. Massol ¹ des résultats semblables.

L'affinité chimique augmente avec le nombre de CO^2H ; elle diminue avec l'élévation du poids moléculaire et avec l'éloignement des carboxyles ; elle ne paraît pas sensiblement influencée par les chaînes hydrocarbonées latérales.

Depuis lors, l'auteur a fait de nouvelles recherches sur les acides maloniques monosubstitués ² à fonction simple. La quantité de chaleur dégagée par ces derniers décroît d'abord avec l'augmentation du poids moléculaire, puis demeure sensiblement constante, tout en restant toujours supérieure à celle dégagée par son isomère normal.

« La valeur acidimétrique des polyacides à fonction simple dépend donc beaucoup plus de leur structure moléculaire et de l'écartement des carboxyles, que de leur poids moléculaire. »

Enfin, à ces expériences thermochimiques, on peut rattacher les résultats obtenus par MM. Post et Mehrtens ³ qui mesurent la variation d'énergie du caractère acide des nitrophénols par leur action décomposante sur le carbonate de baryum. La quantité de ce sel décomposé augmente des phénols aux trinitrophénols en passant par les dinitrophénols.

L'action exercée par les bases et les acides sur les réactifs colorants et les données thermochimiques que je viens de passer rapidement en revue, sont en relation très étroite, ainsi que M. Berthelot l'a fait voir il y a quelques années ⁴.

Les réactifs indicateurs se comportent dans les réactions

¹ Massol ; *loc. cit.*, pag. 23.

² C. R. du 5 février 1900.

³ *Deuts. chem. Ges.*, tom. VIII, pag. 1549.

⁴ Berthelot ; *Thermochimie*, 1897, tom. I, pag. 356 à 372.

chimiques comme des sels dont l'acide ou la base peuvent être déplacés par l'acide ou la base réagissants, ou entrer en partage avec eux.

Il a particulièrement étudié le virage du bichromate de potasse, par transformation en chromate neutre.

Il suit d'une série d'expériences thermiques :

1° que ce corps, ramenant le phosphate bibasique (et *a fortiori* le phosphate tribasique) à l'état de phosphate monobasique, décèle l'acide phosphorique comme monobasique ;

2° que les alcools et l'acide phénique sont neutres à ce réactif ;

3° qu'il se produit des réactions de partage avec les acides acétique et borique.

En un mot, le bichromate de potassium caractérise les acides forts.

L'hélianthine A agit d'une manière semblable, et son action relève sans doute de la même explication.

« En calculant la chaleur de formation des sels *solides*, à partir de l'acide et de la base *dissous*, on se rend compte des réactions observées. »

L'hélianthine A caractérise nettement la neutralisation de tout acide, tel que la chaleur de formation de son sel de potasse *solide*, calculée, comme il vient d'être dit, surpasse 10 Calories. Au-dessous de cette valeur, il se produit un état de partage et d'équilibre entre le sel qui constitue le réactif et l'acide réagissant.

Partant de ces données thermochimiques, M. Berthelot explique le virage net des acides chlorhydrique et sulfurique, mais progressif de l'acide acétique en présence de ce colorant. La réaction suivante :

$\text{CH}^3 - \text{CO}^2\text{H diss.} + \text{KOH diss.} = \text{CH}^3\text{CO}^2\text{K sol.} + \text{H}^2\text{O liq.}$
dégage, en effet, sensiblement 10 Calories.

La phtaléine du phénol, au contraire, vire en présence d'un acide qui développe d'après les réactions ci-dessus environ plus de 7 Calories.

Quant au bleu Poirrier, il décèle une fonction acide plus faible encore, comparable à la fonction phénol.

Cependant, ainsi que le fait remarquer M. Engel ¹, il est difficile de fixer d'une manière précise la limite inférieure de cette quantité de chaleur, car on ne connaît pas à l'état solide les sels de potassium de la plupart des colorants.

M. Berthelot ajoute qu'il est permis de prévoir l'existence de nombreux réactifs intermédiaires, suivant la chaleur dégagée par leur combinaison avec les bases.

J'ai pensé qu'il serait intéressant de présenter dans un travail d'ensemble une étude comparative de l'action exercée par diverses séries de corps organiques sur certains réactifs indicateurs, de montrer les relations qui existent entre cette étude et les données thermochimiques, et d'en tirer, si possible, quelques conclusions générales.

Mon travail comprendra les divisions suivantes :

- 1° Alcalimétrie des amines ;
- 2° Acidimétrie des phénols ;
- 3° Acidimétrie des acides organiques ;
- 4° Conclusions.

En abordant l'exposé de mes recherches, je prie M. Henri Imbert, mon inspirateur et conseiller de tous les instants, d'accepter la dédicace de ce travail, modeste hommage de ma gratitude, pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner durant les six années passées auprès de lui.

¹ *An. Ph. et Chim.* (6), tom. VIII, pag. 564.

PREMIÈRE PARTIE

Alcalimétrie des amines

I. — MONOAMINES

1° Monoamines grasses. — Les chaleurs de neutralisation des alcalis primaires *dérivés des alcools proprement dits* (méthylamine, éthylamine, propylamine, etc.) vis-à-vis de l'acide chlorhydrique sont comprises entre 12 et 13 Cal. 5. Les alcalis secondaires (diméthylamine, diéthylamine, dipropylamine, etc.) offrent des nombres un peu inférieurs : 11, 6 à 13, 5. Les alcalis tertiaires (triméthylamine, triéthylamine, etc.) présentent des valeurs encore plus faibles : 8, 6 à 8, 9. Pour les hydrates d'ammonium quaternaires, l'énergie basique semble être un peu supérieure (13 Cal. 7 environ).

On serait donc tenté de conclure à l'inégalité absolue de force des bases secondaires et tertiaires par rapport aux bases primaires.

Il n'en est rien, dit M. Berthelot. Les différences accusées par les chaleurs de neutralisation sont dues à l'existence, dans les dissolutions, de certains hydrates d'autant mieux

caractérisés à mesure que l'on passe des bases primaires aux bases secondaires et tertiaires.

De sorte que la chaleur de formation des *sels solides* est pour le chlorhydrate de triméthylamine $39^{\text{Cal.}}_{\text{C}^{1.8}}$, pour celui des trois éthylamines $45^{\text{Cal.}}_{\text{C}^{1.7}}$, $47^{\text{Cal.}}_{\text{C}^{1.7}}$ et $47^{\text{Cal.}}_{\text{C}^{1.4}}$: tout autant de valeurs voisines de celle du chlorhydrate d'ammoniaque ($42^{\text{Cal.}}_{\text{C}^{1.}}$).

Ces expériences thermiques concordent parfaitement avec les résultats que j'ai obtenus en mesurant l'alcalinité des amines grasses vis-à-vis des réactifs indicateurs¹.

La teinture de tournesol, l'acide rosolique, le tournesol orcine que j'ai eu l'occasion d'employer dans le cours de ces recherches, virent en même temps que la phtaléine du phénol, lorsqu'on neutralise une solution de monoamine par un acide.

Quant au bleu Poirrier, M. Engel² a déjà signalé qu'il n'est point influencé par l'ammoniaque et les amines. J'ai, en effet, constaté qu'en versant quelques gouttes de ce réactif dans une solution aqueuse ou alcoolique d'amine grasse, il y avait décoloration. La teinte bleue du colorant en solution acide reparait progressivement lorsqu'on introduit de l'acide sulfurique dans la liqueur, et elle est très intense et très nette lorsqu'on approche de la saturation. Quoi qu'il en soit, le bleu Poirrier ne peut servir pour les titrages alcalimétriques des amines grasses.

Je retiendrai donc simplement, comme étant les plus

¹ J'indiquerai, au début de ce travail, que mes expériences alcalimétriques et acidimétriques ont été faites d'une part au moyen d'une solution décimale d'acide sulfurique exactement titrée, avec les précautions d'usage, par précipitation à l'état de sulfate de baryum, et d'autre part avec une solution décimale de potasse se saturant volume à volume avec la liqueur précédente.

² *An. phys. et chim.* (6), tom. VIII, pag. 564.

caractéristiques, les réactions obtenues en présence de phénolphtaléine et d'hélianthine A.

Voici les résultats de nombreux essais :

CORPS EXAMINÉS	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE AVEC			
		Phthaléine		Hélianthine	
Méthylamine (solution aqueuse).....	»	»	Monoacide	»	Monoacide
Diméthylamine —	»	»	—	»	—
Triméthylamine —	»	»	—	»	—
Hydrate de tétraméthylammonium (s. a.)	»	»	—	»	—
Ethylamine (solution aqueuse).....	»	»	—	»	—
Diéthylamine —	0 ^{sr} 125	0 ^{sr} 123	—	0 ^{sr} 124	—
Triéthylamine —	0.184	0.184	—	0.184	—
Hydrate de tétraéthylammonium (sol.aq.)	0.136	0.135	—	0.137	—
Propylamine (solution aqueuse).....	0.174	0.174	—	0.175	—
Dipropylamine —	0.122	0.120	—	0.120	—
Tripropylamine (sol. hydroalcoolique)..	0.097	0.098	—	0.098	—
Butylamine normale (solution aqueuse)...	0.171	0.170	—	0.171	—
Isobutylamine —	0.112	0.112	—	0.112	—
Amylamine (solution aqueuse).....	0.099	0.098	—	0.099	—
Diamylamine (solution hydroalcoolique).	0.104	0.105	—	0.105	—

Ces deux séries d'expériences montrent que les amines grasses primaires, secondaires, tertiaires, et les hydrates d'ammonium quaternaires, se conduisent comme des bases fortes, monoacides à la fois aux deux réactifs. L'un et l'autre peuvent être indifféremment employés pour leur titrage. Le virage se fait avec certitude.

Amines aromatiques.— Les alcalis primaires *dérivés des phénols* (aniline, toluidines, etc.) dégagent avec l'acide chlorhydrique, les corps étant considérés à l'état dissous, des quantités de chaleur notablement inférieures aux précédentes : 7 Cal. 4 pour l'aniline et 7 Cal. 6 pour la toluidine (p.). Les chaleurs de formation des sels solides sont respectivement 35^{Cal.} 9

pour le chlorhydrate d'aniline et 35 Cal. 6 pour le sel de toluidine.

Ces chiffres indiquent un écart considérable entre le caractère basique des ammoniacques grasses et aromatiques, écart résultant de la différence entre la chaleur de formation des phénates et celle des alcoolates correspondants, qui est de 8 Calories environ.

« Une première saturation interne a lieu entre le phénol et » l'ammoniaque avec dégagement de chaleur, et elle diminue » d'autant l'énergie basique dans l'alcali résultant ¹. »

Si le phényle (C^6H^5) contient un radical électronégatif, l'influence est plus considérable encore. Ainsi, les chaleurs de neutralisation des anilines chlorées (o. m. p.) sont d'après M. Louguinine ² comprises entre 6 Cal. 3 et 7 Cal. 2. L'aniline nitrée (p.) ne dégage avec l'acide chlorhydrique que 1 Cal. 8 environ, tous corps dissous ³.

Au point de vue alcalimétrique, les bases aromatiques se comportent à la teinture de tournesol, à l'acide rosolique, au tournesol orcine et au bleu poirrier, comme à la phénolphtaléine.

Les amines phénoliques primaires sont neutres à ces réactifs.

Mais l'introduction de (C^6H^5) dans la molécule de l'ammoniaque n'a pas fait totalement disparaître la basicité de ces corps. En présence d'hélianthine A, ces amines agissent comme bases monoacides.

Il est intéressant de constater que, si l'on compare les chaleurs de neutralisation des amines dérivées des alcools

¹ Berthelot ; *Thermochimie*, tom. I, pag. 699.

² *An. phy. et chim.* (5), tom. XVII, pag. 238.

³ Les chaleurs de formation des sels à l'état solide de ces dernières amines, n'ont pas été déterminées.

avec celles des amines dérivées des phénols, on les trouve peu différentes.

Par contre, les chaleurs de formation des sels solides présentent une différence de 8 à 10 Calories en faveur des premières :

40 à 45 Calories pour les alcalis gras,

35 calories environ pour les chlorhydrates d'aniline et de toluidine.

L'action différente de ces deux classes de corps sur les réactifs colorants se trouve par cela même expliquée.

De plus, la substitution de deux radicaux gras aux deux atomes d'H ammoniacaux de l'aniline (diméthylaniline) n'influe en rien sur la basicité du corps. Ceci est encore conforme aux indications thermochimiques données par M. Léo Vignon¹. Les chaleurs de neutralisation des méthylanilines sont sensiblement les mêmes que celles de l'aniline ; il est probable que les chaleurs de formation des sels sont également très voisines.

Les résultats fournis par les bases aromatiques à poids moléculaire élevé sont encore dignes de remarques.

Les naphtylamines jouissent des mêmes propriétés alcalimétriques que les bases à noyau phénolique. J'ai successivement étudié les naphtylamines α et β . Ces deux corps sont neutres à la phénolphthaléine et sensiblement monobasiques à l'orangé n° 3.

Le radical naphtyle ($C^{10}H^7$) paraît donc produire dans la diminution de la basicité un effet analogue, mais non supérieur sensiblement, à celui du phényle (C^6H^5).

¹ *Bul. Soc. chim.*, tom. L, pag. 3.

CORPS EXAMINÉS	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A	
		Phtaléine	Hélianthine
Aniline (solution hydroalcoolique).....	0s.967	Neutre	0s.941 Monoacide
o. toluidine	0.651	—	0.652 —
p. toluidine (solution aqueuse).....	0.207	—	0.212 —
Diméthylaniline (sol. hydroalcoolique)..	0.212	—	0.220 —
Naphtylamine α — ..	0.090	—	0.092 —
Naphtylamine β — ..	0.162	—	0.171 —

Des faits du même ordre m'ont été fournis par la pyridine, ses homologues supérieurs et la quinoléine.

Ces corps, bases tertiaires spéciales, sont neutres à la phénolphtaléine et monoacides au méthylorange.

CORPS EXAMINÉS	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A	
		Phtaléine	Hélianthine
Pyridine (solution aqueuse).....	0s.390	Neutre	0s.377 Monoacide
Picoline (solution hydroalcoolique).....	0.210	—	0.205 —
Lutidine —	0.590	—	0.588 —
Collidine —	0.140	—	0.140 —
Quinoléine —	0.420	—	0.401 —

Il semble donc, chose curieuse, que, même lorsque l'azote tertiaire fait partie du noyau aromatique, la basicité est abaissée dans les mêmes proportions que pour l'aniline. On est donc autorisé à conclure que le caractère électronégatif du noyau générateur de ces bases a la même influence que (C^6H^5).

En outre, j'ai étudié l'aniline bibromée et l'aniline nitrée (1,3); ces deux corps sont sensiblement neutres à l'hélianthine A et à la phtaléine du phénol. D'où il suit qu'un radical électronégatif, tel que Br ou Azo², produit encore une diminution dans la basicité de l'aniline.

Le même phénomène est amené par l'introduction d'un nouveau radical aromatique dans la molécule de l'aniline. La diphenylamine, en effet, est neutre à l'hélianthine aussi bien qu'à la phénolphthaléine. C'est là un fait important qui indique nettement et de façon très simple l'influence considérable des groupements (C^6H^5).

Ainsi se trouve démontré, par la voie alcalimétrique, cet abaissement progressif de l'énergie des ammoniacs composés, depuis les amines grasses, bases fortes, jusqu'à la diphenylamine, qui ne présente pour ainsi dire plus de caractère basique.

Hydroxylamine. — Pour compléter mes recherches sur les monoamines, j'ai essayé de me rendre compte de l'influence exercée par l'oxhydrile OH substitué à un atome d'H dans AzH^3 . Dans ce but, j'ai examiné l'hydroxylamine ou oxyammoniaque, dont les déterminations thermiques restent à faire.

Au lieu d'employer une solution d'hydroxylamine, j'ai opéré sur le chlorhydrate de ce corps dissous dans l'eau. Ce sel est sensiblement neutre à l'hélianthine, mais il est acide à la phénolphthaléine, et il faut ajouter très approximativement une molécule d'alcali pour une molécule de substance, afin d'amener le virage du colorant. Si bien que, tenant compte de ces proportions, j'ai dissous dans l'eau 0^g425 de chlorhydrate d'hydroxylamine. Le titrage volumétrique par la solution alcaline de potasse, effectué, m'a donné, après calcul fait, 0^g417 de produit.

La substitution de OH à un atome d'H dans AzH^3 produit donc le même effet que (C^6H^5) ou ($C^{10}H^7$). L'alcali résultant est une base faible.

II. — DIAMINES.

1. **Diamines grasses.** — Les diamines dérivées d'alcools bivalents sont des bases également bivalentes. Elles ont été peu étudiées au point de vue thermochimique. Les seules données qu'on possède sur cette classe de corps sont dues à M. Colson ¹ qui a fait porter ses recherches sur l'éthylènediamine et à M. Berthelot ², qui a étudié la pipérazine.

Voici les résultats obtenus par ces auteurs :

CORPS EXAMINÉS	CHALEURS DE NEUTRALISATION		CHALEURS de formation du sel neutre
	1° HCl	2° HCl	
Ethylènediamine.....	12 Cal., 5 (C)	11 Cal., 02 (C)	» »
Pipérazine.....	10 Cal., 36 (B)	7 Cal., 05 (B)	61 Cal., 4 (B)

Il faut remarquer que chacune de ces bases offre deux degrés de saturation successifs, le second développant moins de chaleur que le premier.

La même observation s'impose si on examine l'action qu'elles exercent sur les matières colorantes.

L'éthylènediamine, qui a été d'abord étudiée par M. Colson, se comporte comme base monoacide à la phénolphtaléine et biacide à l'hélianthine. Ces résultats ont été précisés depuis par M. Berthelot, qui a montré que le virage du tournesol s'effectue au même moment que celui de l'hélianthine, mais

¹ C. R., tom. CXVIII, pag. 250.

² C. R., tom. CXXIX, pag. 693.

avec moins de netteté. La pipérazine agit de façon identique.

J'ai essayé les réactions de la propylènediamine et suis arrivé à des résultats analogues.

CORPS EXAMINÉS	PHTALÉINE		Monoacide	HÉLIANTHINE ¹		Biacide
	Quantité mise en œuvre	Quantité retrouvée		Quantité mise en œuvre	Quantité retrouvée	
Propylènediamine (sol. aqueuse)	0 ^{sr} 150	0 ^{sr} 155		0 ^{sr} 150	0 ^{re} 149	

Il suit de là que l'éthylènediamine, la propylènediamine et, en général, les diamines grasses, possèdent deux basicités bien différentes : une comparable à celle de l'ammoniaque et de l'éthylamine ; l'autre, plus faible, se rapproche de celle de l'aniline.

2. Diamines aromatiques. — Quelques diamines aromatiques ont été étudiées thermochimiquement par M. Vignon². Voici les résultats publiés par cet auteur :

CORPS EXAMINÉS	CHALEURS DE NEUTRALISATION	
	1° HCl	2° HCl
o. phénylènediamine	7 C	3 C,1 (V)
m. — —	7 C	4 C,7 (V)
p. — —	8 C,8	5 C,9 (V)

J'ai remarqué, comme M. Vignon, que les solutions de phénylènediamines sont rapidement oxydées en donnant

¹ Le calcul est fait dans ce cas en admettant que 2 molécules d'acide monobasique correspondent à 1 molécule de diamine.

² *Bul. Soc. chim.* (3), tom. II, pag. 673.

des résines goudronneuses; de sorte que l'alcalimétrie présente quelques difficultés de virage. Elles sont cependant neutres à la phénolphthaléine et sensiblement monoacides à l'orangé n° 3, bien que possédant deux fonctions ammoniacales.

CORPS EXAMINÉS	PHTALÉINE	HÉLIANTHINE		
		Quantité mise en œuvre	Quantité retrouvée	
o. phénylènediamine.....	neutre	0 ^{sr} 152	0 ^{sr} 161	Monoacide
m. phénylènediamine.....	id.	0.167	0.175	id.
p. phénylènediamine.....	id.	0.190	0.199	id.

Ces résultats ne doivent pas surprendre. Les chaleurs de neutralisation de ces corps sont, en effet, voisines de celles de l'aniline, et avaient permis à M. Vignon de conclure que les phénylènediamines sont sensiblement monoacides avec une énergie au moins égale à celle de la phénylamine.

Il serait utile, je crois, de contrôler ces résultats entrevus par l'action sur les réactifs colorants et par les chaleurs de neutralisation, en rapportant à l'état anhydre les corps réagissants et les sels formés.

Les diamines secondaires grasses contenant des groupements aromatiques liés à l'azote (diphénylbutylènediamine) sont neutres à la phtaléine et se conduisent comme bases au méthylorange (Colson). On voit encore ici l'influence du radical phényle comme dans les amines primaires aromatiques.

III. — HYDRAZINES.

Les expériences précédentes devaient naturellement m'amener à étudier les réactions des hydrazines représentant un groupe particulier de cette classe de diamines.

Les mesures thermochimiques effectuées sur ces corps sont à peu près nulles. On ne connaît guère que les chaleurs de neutralisation de la phénylhydrazine et la chaleur de formation de ses sels solides.

Quant à l'alcalimétrie, elle n'est pas même ébauchée. L'hydrazine que l'on trouve dans le commerce en solution aqueuse présente les mêmes réactions que l'éthylènediamine et la propylènediamine, c'est-à-dire deux basicités différentes : la première accusée par la phtaléine du phénol et la seconde par le méthylorange.

De même que pour les diamines grasses, la teinture de tournesol, l'acide rosolique, le tournesol orcine vivent en même temps que l'hélianthine A. Le bleu Poirrier ne donne pas de résultats précis.

Mais, ici encore, l'introduction du radical phényle abaisse la basicité. La phénylhydrazine, en effet, neutre à la phénol-phtaléine, au tournesol, à l'acide rosolique, se conduit, quoique diamine, comme l'aniline. Son union avec HCl étendu dégage d'ailleurs 8 Cal. 2. C'est une base faible mono-acide seulement à l'hélianthine A ; de telle sorte qu'ayant fait une solution hydroalcoolique contenant 0^{gr} 412 de ce corps, j'en ai retrouvé 0^{gr} 410 par le titrage alcalimétrique en présence de ce réactif. Ce fait est à rapprocher des phénomènes cités précédemment pour les phénylènediamines.

En résumé, l'examen des expériences précédentes me permet de formuler les conclusions générales suivantes.

Les deux réactifs phénolphtaléine et hélianthine, employés successivement, peuvent servir à caractériser deux basicités bien différentes : celle des amines purement grasses qui se conduisent comme bases fortes, résultat d'accord avec les données thermochimiques; celle des amines aromatiques primaires et de l'hydroxylamine, qui se conduisent comme bases faibles ne faisant virer que le méthylorange, résultat qui confirme également les données thermochimiques.

L'introduction d'un radical halogéné ou nitré dans le radical aromatique de substitution, ou celle d'un second radical aromatique diminue et peut faire disparaître toute basicité aux deux réactifs.

Les diamines grasses et l'hydrazine contiennent deux fonctions basiques différentes, l'une comparable aux amines grasses, l'autre à celle des amines aromatiques. Cet ordre de faits, ainsi que le dit M. Berthelot, doit être rapproché de celui des polyacides, tels que l'acide phosphorique, qui accusent des fonctions acides différentes, suivant les indicateurs.

Quant aux diamines aromatiques, elles rentrent encore dans la catégorie des bases faibles.

Je crois utile d'insister sur ce point que l'hélianthine sert à caractériser une fonction base faible et la phénolphtaléine une fonction base forte. C'est précisément l'inverse de ce qui se produit pour les acides, ainsi que je le ferai remarquer dans la suite de mon travail.

En ce qui concerne les réactifs intermédiaires (tournesol, acide rosolique et tournesol orcine), ils se comportent tantôt comme l'hélianthine (diamines grasses), tantôt comme la phénolphtaléine (phénylènediamines).

DEUXIÈME PARTIE

Acidimétrie des phénols.

Les alcools dérivés des hydrocarbures gras forment des alcoolates avec des dégagements de chaleur, dont M. de Forcrand a fait une étude approfondie. Les glycolates, les glycérinates seuls fournissent des chaleurs de formation appréciables; quant à celles des autres alcoolates, elles sont très faibles, sinon même négatives.

De plus, les alcools mono et polyatomiques se comportent, d'après M. Engel, vis-à-vis des réactifs indicateurs, comme des corps neutres au bleu Poirrier. Pour ces raisons, je les passerai sous silence.

Les phénols constituent, au point de vue de leur action sur les bases, une classe de corps à fonction intermédiaire entre les alcools et les acides proprement dits; ils forment des sels par union avec les hydrates métalliques, en produisant un dégagement de chaleur sensible.

Je considérerai séparément les phénols proprement dits et les phénols substitués, mais ne contenant pas de carboxyle ou de radical sulfonique¹.

¹ Dans les expériences acidimétriques, au moyen du bleu Poirrier, il faut tenir compte du fait signalé par Glaser que, si l'on ajoute ce réactif à un volume déterminé d'eau, il faut une quantité non négligeable d'alcali pour amener le virage. J'ai donc eu soin de déterminer préalablement la proportion d'alcali nécessaire pour amener le changement de coloration de l'indicateur sur le même volume d'eau distillée.

I. — PHÉNOLS PROPREMENT DITS.

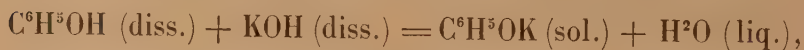
M. Berthelot a déterminé les chaleurs de neutralisation du phénol, C^6H^5OH , par la potasse et la soude. Il a trouvé des dégagements de 8 Cal. 2 et 8 Cal. Les chaleurs de formation de ces phénates solides, à partir de tous les éléments solides, sont de 12 C. 4 et 7 C. 3.

Quant aux phénols bivalents (pyrocatéchine, résorcine, hydroquinone, ils produisent des effets thermiques indiqués dans le tableau ci-dessous ¹ :

CORPS EXAMINÉS		CHALEURS de neutralisation	CHALEURS de formation
Pyrocatéchine.....	$\left\{ \begin{array}{l} 1^{\circ} \text{ NaOH} \\ 2^{\circ} \text{ NaOH} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \text{ Cal, } 3 \\ 1 \text{ Cal, } 4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7 \text{ Cal, } 9 \\ 4 \text{ Cal, } 4 \end{array} \right.$
Résorcine.....	$\left\{ \begin{array}{l} 1^{\circ} \text{ NaOH} \\ 2^{\circ} \text{ NaOH} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8 \text{ Cal, } 2 \\ 7 \text{ Cal, } 4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \text{ Cal, } 8 \\ 7 \text{ Cal, } \end{array} \right.$
Hydroquinone.....	$\left\{ \begin{array}{l} 1^{\circ} \text{ NaOH} \\ 2^{\circ} \text{ NaOH} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8 \text{ Cal, } \\ 6 \text{ Cal, } 3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7 \text{ Cal, } 8 \\ 3 \text{ Cal, } 9 \end{array} \right.$

Ces valeurs, notablement plus faibles que celles fournies par la plupart des acides, expliquent l'action exercée par ces corps sur les matières colorantes employées en acidimétrie.

Si nous calculons, avec M. Berthelot ², la chaleur de formation du phénate de potasse, solide, d'après l'équation :



nous observons un dégagement de 1 Cal. 1, valeur considérablement inférieure à celle qui est nécessaire pour

¹ Berthelot et Werner; *An. phy. et chim.* (6), tom. VII, pag. 110 et suivantes.

² Berthelot; *Thermochimie*, p. 370.

amener le virage de l'hélianthine (plus de 10 Cal.) et de la phtaléine de phénol (plus de 7 Cal.).

Donc, le phénol en présence de la potasse ne saurait donner lieu même à un partage appréciable avec l'acide constituant la phénolphtaléine et *a fortiori* avec l'acide fort de l'hélianthine. Aussi vis-à-vis de l'hélianthine A, de la teinture de tournesol, de la phénolphtaléine, du tournesol orcine, de l'acide rosolique, les phénols sont neutres ou tout au plus très légèrement acides.

Il n'en est pas de même si l'on examine leur action sur le bleu Poirrier, que MM. Engel et Ville ont signalé comme colorant de virage en même temps que l'acide sulfindigotique. Suivant ces auteurs, ce corps caractérise une fonction acide très faible, de sorte que, mis en présence d'une solution aqueuse de phénol, il prend une teinte violet-brun lorsqu'on a ajouté une molécule de base pour une molécule de produit.

Les phénols diatomiques agissent d'une façon identique ; M. Engel indique que la résorcine est bibasique.

La pyrocatéchine et l'hydroquinone en solution dans l'eau s'oxydent en présence des alcalis et de l'air, de sorte qu'il m'a été impossible d'en faire un titrage rigoureux.

II — PHÉNOLS SUBSTITUÉS

La substitution d'un groupement électronégatif (Cl, Br, AzO²) à l'H d'un phénol en accroît fortement le caractère acide. Ainsi que je l'ai déjà indiqué¹, ce résultat avait été successivement déduit par M. Werner, MM. Post et Mehrrens,

¹ Voir introduction.

M. Berthelot et M. Alexeyeff, des phénomènes thermiques et chimiques. La méthode acidimétrique permet, on va le voir, de tirer des conclusions analogues.

Mes expériences ont porté :

- 1) Sur les phénols halogénés;
- 2) Sur les phénols nitrés.

1° Phénols halogénés. — J'ai étudié les monochlorophénols (o. et p.), le trichlorophénol $\text{OH}_{(1)} \text{Cl}^3_{(2,4,6)}$ et le tribromophénol $\text{OH}_{(1)} \text{Br}^3_{(2,4,6)}$.

Les quelques chaleurs de neutralisation de ces corps qui ont été mesurées indiquent une augmentation de 1 Cal. à 1 Cal.,5 sur celle du phénol.

Les chaleurs de formation des sels solides montreraient peut-être un écart beaucoup plus considérable, à en juger par l'action exercée sur les réactifs colorants.

En effet, des solutions d'ortho et de para monochlorophénol, de trichlorophénol¹, de tribromophénol sont toutes neutres à l'hélianthine. L'introduction de l'halogène n'a pas fait apparaître une fonction acide fort.

L'énergie acide a été cependant renforcée. Les monochlorophénols (o. et p.) sont acides à la teinture de tournesol, à l'acide rosolique, au tournesol orcine et à la phénolphtaléine, mais ils ne sont pas exactement dosables avec ces réactifs.

L'acidité est, d'ailleurs, moins marquée pour le corps en position para que pour celui en position ortho.

Mais, vis-à-vis du bleu Poirrier, les résultats sont plus caractéristiques, ces corps sont franchement monobasiques,

¹ Je n'ai point essayé les dichlorophénols, ces corps donnant des sels peu stables, d'après M. Berthelot.

et le dosage s'effectue même dans de meilleures conditions de virage que pour le phénol.

En outre, cette augmentation de l'énergie de l'oxhydrile, OH, est encore plus manifeste dans le trichlorophénol et le tribromophénol. Ces deux corps, quoique neutres encore à l'hélianthine, virent en présence de tournesol, d'acide rosolique, de tournesol orcine, de phénolphtaléine et de bleu Poirrier, lorsqu'à une molécule on ajoute une molécule d'alcali.

On peut d'ailleurs se rendre compte de la justesse de la réaction par les chiffres ci-dessous, résumant l'étude des phénols halogénés

CORPS EXAMINÉS	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A					
		Hélianthine	Tournesol	Tournesol orcine	Acide rosolique	Phaléine	Bleu Poirrier
o. Monochlorophénol	0 ^{sr} 190	Neutre	Acide	Acide	Acide	Acide	0 ^{sr} 187
p. Monochlorophénol	0.145	—	—	—	—	—	0.142
Trichlorophénol (1.2.4.6)....	0.177	—	0 ^{sr} 179	0 ^{sr} 177	0 ^{sr} 176	0 ^{sr} 177	0.179
Tribromophénol (1.2.4.6)....	0.226	—	0.227	0.225	0.222	0.225	0.228

Ainsi donc, l'introduction d'un seul halogène a augmenté l'énergie acide du phénol, jusqu'à le rendre très nettement monobasique au bleu Poirrier et notablement acide à la phénolphthaléine, sans lui permettre toutefois d'influencer l'hélianthine A.

Si la substitution continue jusqu'au remplacement de trois atomes d'hydrogène par trois atomes de chlore ou de brome, le corps résultant, sans jouir des propriétés acidimétriques des acides forts, fait cependant virer les indicateurs examinés, à part le méthylorange, après saturation par une molécule de potasse.

Il serait utile, je crois, de déterminer les chaleurs de formation des sels à l'état solide et de les comparer à celles du phénol. L'on aurait toute une série de résultats variables avec le degré de substitution.

2° Phénols nitrés. — Les phénols nitrés se comportent d'une façon un peu différente. Mes essais ont porté sur les mononitrophénols (o. m. p.) sur le dinitrophénol $\text{OH}_{(1)}(\text{AzO}^2)_{(2,4)}^2$ et sur le trinitrophénol ou acide picrique $\text{OH}_{(1)}(\text{AzO}^2)_{(2,4,6)}^3$.

L'histoire thermochimique de ces corps est plus complète que celle des phénols halogénés. MM. Alexeyeff et Werner¹ ont mesuré les chaleurs de formation des sels solides des mononitrophénols ortho, méta et para, qu'ils ont trouvées égales à 16 C., 11 C. 3 et 12 C. 7.

Ils en ont conclu que le groupe AzO^2 dans le phénol augmente la chaleur de combinaison avec la soude.

Et en réalité, alors que le phénol n'influence pas les colorants, exception faite du bleu Poirrier, les mononitrophénols *sont neutres seulement au méthylorange*. Le tournesol, l'acide rosolique, le tournesol orcine, indiquent encore une acidité marquée allant en progression décroissante de l'ortho au méta, mais les réactions de partage, conséquence naturelle des chaleurs de formation peu élevées, empêchent de voir nettement la fin de la réaction. Seuls la phénolphtaléine et le bleu Poirrier donnent des résultats très exacts. On en jugera par les chiffres indiqués plus loin.

Pour les di et trinitrophénols, le caractère acide augmente encore d'après Post et Mehrtens, en même temps que la

¹ *Bul. soc. chim.* (3), tom. II, pag. 717.

substitution. M. Berthelot ¹ et M. Tscheltzow ont fait l'étude thermique complète de l'acide picrique. Pour ne citer qu'un exemple, je signalerai que la chaleur de neutralisation de ce corps par la potasse a été trouvée égale à 13 C. et la chaleur de formation du picrate de potasse solide 29 C., valeur comparable à celle dégagée par un acide fort.

Ces nombres sont à retenir. Je les comparerai plus tard à ceux obtenus pour le benzoate de potassium ; ils donneront lieu à une remarque spéciale.

Il faut se rappeler pour le moment que l'acide picrique est également acide à tous les colorants, même et y compris l'hélianthine.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus :

CORPS EXAMINÉS	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A					
		Hélianthine	Tournesol	Tournesol orcine	Acide rosolique	Phtaléine	Bleu Poirrier ⁽²⁾
o. Mononitrophénol (sol.hyd.)	0 ^{sr} 0585	Neutre	Acide	Acide	Acide	0.0583	0 ^{sr} 059
m. Mononitrophénol —	0.083	—	—	—	—	0.081	0.083
p. Mononitrophénol —	0.135	—	—	—	—	0.135	0.136
Dinitrophénol (1, 2, 4) —	0.122	Acide	0.123	0.122	0.121	0.122	0.123
Trinitrophénol (1,2,4,6) sol.aq	0.458	0.456	0.460	0.456	0.455	0.459	0.462

Voilà donc démontrée par la voie acidimétrique l'influence croissante de la substitution par un groupement électro-négatif, influence qui se traduit par une augmentation d'énergie vis-à-vis des bases, au point de permettre l'assimilation de l'acide picrique aux acides forts.

¹ *Ann. phy. et chim.* (4), tom. XXIV, pag. 312 et (6) tom. VIII, pag. 233.

² Virage assez difficile à voir pour le bleu Poirrier à cause de la coloration jaune de la solution picrique elle-même.

Il est bon de signaler que, si l'on compare entre elles les influences des groupements électronégatifs, l'on est amené à admettre que AzO^2 a une action plus marquée que les halogènes. En effet, alors que les monochlorophénols, neutres à l'hélianthine, ont une acidité plus forte à la phthaléine, les mononitrophénols sont très sensiblement monobasiques à ce dernier colorant; et tandis que les trichlorophénols et les tribromophénols sont encore neutres à l'hélianthine, le trinitrophénol est monobasique à ce réactif.

Les chaleurs de formation des sels qui ne sont malheureusement mesurées que pour les nitrophénols, indiqueraient probablement des relations du même ordre.

TROISIÈME PARTIE

Acidimétrie des acides organiques

Depuis que M. Berthelot¹ a proposé de prendre l'état *solide* comme terme de comparaison des réactions chimiques, on conçoit d'une façon plus nette la variation de l'énergie entre les divers acides organiques. Les chaleurs de neutralisation, par suite de l'action propre de l'eau employée comme dissolvant rendent difficiles les comparaisons et ne définissent pas clairement les affinités relatives des acides et des bases.

Les chaleurs de formation, en éliminant toutes les influences d'ordre physique, sont plus en conformité avec les expériences acidimétriques que les chaleurs de neutralisation, ainsi qu'on en jugera par la suite.

J'étudierai successivement :

les acides monobasiques, gras et aromatiques, à fonctions simple et complexe ;

les acides bibasiques, gras et aromatiques, à fonctions simple et complexe ;

les acides tribasiques à fonctions simple et complexe.

¹ Berthelot ; *Mécanique chimique*, tom. 1, pag.

I. — ACIDES MONOBASIQUES

1° ACIDES MONOBASIQUES A FONCTION SIMPLE

M. Berthelot ¹ a, le premier, publié des observations générales sur les chaleurs de neutralisation des acides gras par une même base. « Elles sont à peu près identiques, dit-il, pour les acides formique, acétique et propionique ; « l'acide butyrique et l'acide valérianique dégagent un peu « plus de chaleur. Les acides isomères effectuent dans les « mêmes conditions le même travail, en se combinant avec « une même base à l'état de dissolution. »

Plus tard, M. Louguinine ² indique que les chaleurs de neutralisation d'une série homologue semblent croître avec le poids moléculaire. Mais les écarts sont faibles ; si bien que M. Berthelot ³ fait remarquer que le dégagement de chaleur observé pour les acides organiques oscille autour de 13 Calories, aussi bien pour les acides à fonction simple que pour les acides à fonction complexe.

Suivant de nouvelles recherches de MM. Gal et Werner ⁴, « la chaleur de neutralisation des acides secondaires « (13 Cal. 9 environ) et tertiaires (13 Cal. 6 environ) est « inférieure à celle des acides primaires isomères (14 Cal. 3 « à 14 Cal. 6). »

D'autre part, il résulte des chaleurs de formation à l'état solide des sels de potasse des acides gras, déterminées par

¹ *An. phy. et chim.* (5) tom. 6, pag. 325.

² C. R. tom. LXXX, pag. 568.

³ C. R. tom. CI, pag. 686.

⁴ C. R. tom. CIII, pag. 806.

M. Berthelot ¹, que l'acide formique dégage une quantité de chaleur plus considérable que ses homologues supérieurs, ces derniers, comparés entre eux, produisant sensiblement le même effet thermique.

« En résumé, d'après M. Massol ², exception faite pour
« l'acide formique, la valeur acidimétrique d'un acide mono-
« basique gras (normal) ou aromatique, mesurée thermi-
« quement par la quantité de chaleur dégagée par la combi-
« naison de l'acide solide avec une base est constante...
« pour les acides non normaux, les nombres sont un peu
« inférieurs. »

J'ai rappelé ces faits, afin de les comparer aux expériences acidimétriques qui vont suivre, et dont j'ai déjà publié quelques résultats en collaboration avec M. Henri Imbert ³.

L'acide formique possède la plus grande énergie acide ; les autres acides gras, ainsi que l'acide benzoïque, ont une affinité chimique pour les bases plus faible.

Si l'on examine, en effet, les réactions de ces corps vis-à-vis de la plupart des colorants (tournesol, acide rosolique, tournesolorcine, phtaléine, bleu Poirrier), on constate l'égalité absolue dans le virage des réactifs, et la saturation exacte d'une molécule d'acide par une molécule d'alcali. Les chaleurs de formation des sels solides, quoique faibles, comparées aux mêmes données des acides minéraux (HCl ou SO^4H^2), sont suffisantes cependant pour amener le déplacement complet de l'acide du colorant, et permettre d'effectuer un virage net.

¹ *An. phy. et chim.* (5) tom. VI, pag. 330.

² Massol ; Thèse doctorat ès sciences, pag. 17.

³ H. Imbert et A. Astruc ; *De l'acidimétrie*. C. R. 2 janvier 1909.

Mais il ne doit pas en être de même, *a priori*, pour l'hélianthine A.

Les expériences faites avec ce réactif, bien que ne permettant pas le dosage, ne manquent pas d'intérêt. En général, les solutions des acides organiques sont nettement acides à l'hélianthine. Tant que l'énergie de l'acide examiné est suffisante pour amener le déplacement de celui de l'hélianthine, la liqueur conserve une teinte rosée caractéristique. Mais l'addition de potasse donne lieu à des phénomènes de partage et d'équilibre entre le diméthylamidoazophénylsulfite de potassium, corps constituant l'hélianthine de O. Witt¹ et le sel de potassium de l'acide, réactions de partage qui dépendent essentiellement des quantités relatives des deux acides mis en présence. Dans les conditions d'expérience acidimétrique, à partir d'un certain moment, les phénomènes de partage cessent, ne pouvant se poursuivre faute de quantité suffisante d'acide coloré, et l'excès d'alcali amène bientôt la teinte jaune du méthylorange en milieu alcalin.

On comprend dès lors pourquoi un acide dont les chaleurs de formation des sels sont peu élevées produira plus ou moins brusquement le changement de couleur du réactif, et pourquoi, en présence de la même quantité de colorant, des poids proportionnels d'acides d'une même série, mais de force inégale, exigeront des quantités d'alcali plus ou moins considérables. Les virages, ainsi qu'on le conçoit, seront effectués d'autant plus près de la saturation réelle de l'acide que celui-ci aura une plus grande énergie chimique, mesurée par les chaleurs de formation de ses sels solides, ce qui ressort nettement de l'expérience.

¹ *Bul. soc. chim.* (2) tom. XXXIII, pag. 328.

Les acides gras et l'acide benzoïque sont nettement acides à l'hélianthine A. Mais l'acide formique seul, possède une acidité suffisante pour que le virage se produise près de la formation du sel neutre.

La relation étroite qui existe entre les chaleurs de formation des sels à l'état solide et l'acidimétrie à l'hélianthine, se manifeste tout particulièrement pour les acides benzoïque et picrique. Ce dernier, quoique ne renfermant pas de carboxyle, se conduit comme acide plus fort que le premier. Les chaleurs de neutralisation de ces deux corps par la potasse sont cependant sensiblement les mêmes :

13 Cal. 7 pour $C^6H^2(AzO^2)^3OH$

13 Cal. 6 pour $C^6H^5CO^2H$

Les différences acidimétriques ne peuvent donc être expliquées que par les chaleurs de formation des sels solides :

29 Cal. 0 pour le picrate de potasse

22 Cal. 4 pour le benzoate de potasse

Acidimétrie des acides monobasiques :

CORPS EXAMINÉS	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A					
		Hélianthine	Tournesol	Tournesol orcine	Acide rosolique	Phthaléine	Bleu Poirier
Acide formique.....	0 ^{sr} 180	Acide en moins acides (1)	0 ^{sr} 174	0 ^{sr} 175	0 ^{sr} 174	0 ^{sr} 176	0 ^{sr} 180
— acétique.....	0.163		0.159	0.156	0.156	0.158	0.158
— propionique.....	0.185		0.185	0.183	0.183	0.184	0.186
— butyrique.....	0.195		0.192	0.191	0.190	0.192	0.195
— isobutyrique.....	0.221		0.222	0.220	0.220	0.221	0.223
— valérianique.....	0.100		0.100	0.099	0.099	0.100	0.101
— caproïque.....	0.070		0.070	0.069	0.069	0.069	0.070
— benzoïque.....	0.173		Acide	0.172	0.171	0.172	0.174

¹ Ce qui veut dire que pour un poids de chacun de ces acides proportionnel au poids moléculaire, il faut des quantités de plus en plus faibles de potasse pour amener le virage, en présence de la même quantité d'hélianthine.

2° ACIDES MONOBASIQUES A FONCTION COMPLEXE.

Acides halogénés. — Les remarques thermochimiques et acidimétriques déjà faites en comparant les phénols halogénés aux phénols proprement dits sont applicables aux acides halogénés.

L'élément électronégatif (halogène), substitué à l'hydrogène d'un radical acide, augmente l'énergie chimique du composé.

Cette conclusion ressort nettement du tableau suivant, bien que les données thermochimiques pour cette classe de corps soient encore incomplètes.

CORPS EXAMINÉS	CHALEURS de Neutralisation	CHALEURS de formation du sel correspondant
Acide acétique.....	NaOH — 13Cal,3 (B)	18Cal,22 (B.)
— monochloracétique.....	— 14, 4 (L.)	»
— trichloracétique.....	— 14, 6 (L.)	26, 6
Acide benzoïque.....	KOH — 13, 6	22, 6
— o. chlorobenzoïque.....	— 15, 5 (R.)	»
— m. chlorobenzoïque.....	»	»
— p. chlorobenzoïque.....	»	»

De ces valeurs et de quelques autres déterminations, M. P. Rivals ¹ conclut à l'exaltation notable de l'énergie acide due à la présence de l'halogène.

La méthode acidimétrique conduit au même résultat :

¹ C. R., tom. CXXII, pag. 480.

CORPS EXAMINÉS	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A					
		Hélianthine	Tournesol	Tournesol orcine	Acide rosolique	Phaldéine	Bleu Poirrier
Acide acétique.....	0 ^{sr} 163	Acide	0 ^{sr} 159	0 ^{sr} 156	0 ^{sr} 156	0 ^{sr} 158	0 ^{sr} 158
— monochloracétique...	0.099	0 ^{sr} 095	0.098	0.098	0.097	0.098	0.099
— trichloracétique.....	0.180	0.176	0.177	0.178	0.176	0.178	0.177
Acide benzoïque.....	0.173	Acide	0.172	0.171	0.172	0.172	0.174
— o. chlorobenzoïque...	0.141	0 ^{sr} 134	0.140	0.141	0.140	0.140	0.142
— m. chlorobenzoïque...	0.196	Acide	0.195	0.195	0.195	0.195	0.196
— p. chlorobenzoïque...	0.169	—	0.167	0.167	0.166	0.166	0.166

Ainsi, l'introduction de l'halogène dans un radical d'acide gras augmente la valeur acidimétrique de l'acide dans de telles proportions que, vis-à-vis de l'hélianthine A, les réactions de partage font place à une réaction totale, et le dosage est très sensiblement identique à celui obtenu avec les autres indicateurs.

Dans les acides aromatiques halogénés, l'élément électro-négatif agit d'une façon plus ou moins énergique suivant sa position. L'influence est considérable en ortho ; l'hélianthine indique alors à peu près la monobasicité ; elle est moindre en méta et diminue encore en position para.

Acides nitrés.— Les acides ortho, méta et para-nitrobenzoïques examinés donnent lieu aux mêmes observations que les précédents.

MM. Alexeyeff et Werner ¹ et M. Massol ² ont comparé les chaleurs de neutralisation par la soude et les chaleurs de

¹ *Bul. Soc. Chim.*, tom. II, pag. 717.

² *Bul. Soc. Chim.*, tom, XI, pag. 560.

formation des sels de sodium solides à celles de l'acide benzoïque.

Ils ont trouvé :

CORPS EXAMINÉS	CHALEURS de neutralisation		CHALEURS de formation	
	13C 5 (B)		17C,4 (B.)	
Acide benzoïque.. .. .	Alexeyeff et W.	Massol	Alexeyeff et W.	Massol
— o. nitrobenzoïque ...	15C,16	»	17C,26	28,39
— m. nitrobenzoïque...	13, 78	»	19, 65	19,39
— p. nitrobenzoïque...	15, 35	»	18, 78	19,31

Les chiffres obtenus pour les chaleurs de formation indiqueraient donc, d'après MM. Alexeyeff et Werner, une affinité envers les bases plus grande pour l'acide méta.

Suivant M. Massol, au contraire, la chaleur dégagée diminue à mesure que AzO^2 s'éloigne de l'H acide.

L'acidimétrie confirme cette dernière opinion :

CORPS EXAMINÉS	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A					
		Hélianthine	Tournesol	Tournesol orcine	Acide rosolique	Phaldine	Bleu Poirrier
Acide benzoïque	0 ^{sr} 173	Acide	0 ^{sr} 172	0 ^{sr} 171	0.172	0 ^{sr} 172	0 ^{sr} 172
— o. nitrobenzoïque	0.172	0.161	0.172	0.172	0.171	0.172	0.171
— m. nitrobenzoïque.....	0.110	Acide	0.109	0.109	0.108	0.109	0.108
— p. nitrobenzoïque.....	0.120	—	0.118	0.117	0.117	0.117	0.117

Acides alcools ou phénols. — Les chaleurs de neutralisation par la soude d'un certain nombre de monoacides alcools ou phénols ont été mesurées par MM. Berthelot et Werner ¹.

¹ *An. phys. et chim.* (6), tom. VII, pag. 145.

Mais les chaleurs de formation de cette série de corps sont peu connues. Je ne puis citer, à ce sujet, que les minutieuses déterminations de M. de Forcrand ¹ sur les glycolates alcalins et celles de M. Massol ² sur les acides oxybenzoïques.

Voici un aperçu des nombres publiés par ces auteurs, comparés à ceux fournis par l'acide à fonction simple correspondant :

CORPS EXAMINÉS	CHALEURS de neutralisation par NaOH	CHALEURS de formation du sel correspondant
{ Acide acétique.....	13Cal,3 (B.)	18Cal,22 (B.)
{ — glycolique.....	13, 6 (de Forc.)	24, 64 (de Forc.)
{ Acide propionique.....	14, 3 (B.)	«
{ — lactique.....	13, 5 (B.)	«
{ Acide benzoïque.....	13, 5 (B.)	17, 4 (B.)
{ — salicylique.....	12, 9 (B. et W.)	19, 15 (M.)
{ — m. oxybenzoïque.....	12, 8 (B. et W.)	17, 17 (M.)
{ — p. oxybenzoïque.....	13, 0 (B. et W.)	17, 19 (M.)

La comparaison des chaleurs de neutralisation avait fait énoncer par MM. Gal et Werner la loi suivante :

« Les acides alcools ont une chaleur de neutralisation »inférieure à celle des acides à fonction simple correspon-
»dants ³. »

Cette loi n'indique nullement la valeur relative de l'affinité chimique des acides alcools et des acides correspondants à fonction simple.

Au contraire, les chaleurs de formation montrent que la

¹ *An. ph. et Ch.* (6) tom. III, pag. 190.

² *Bul. soc. chim.*, tom. XIX, pag. 249.

³ *C. R.*, tom. CIII, pag. 871.

fonction acide est notablement renforcée par suite du voisinage de l'oxhydrile alcoolique ou phénolique.

Les résultats acidimétriques sont d'ailleurs conformes à cette manière de voir :

CORPS EXAMINÉS	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A					
		Hélianthine	Tourneol	Tourneol orcine	Acide resolique	Phialéine	Bleu Poirrier
{ Acide acétique.....	0 ^{sr} 163	Acide	0 ^{sr} 159	0 ^{sr} 156	0 ^{sr} 156	0 ^{sr} 158	0 ^{sr} 158
{ — glycolique.....	0.115	Plus aci.	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115
{ Acide propionique.....	0.185	Acide	0.185	0.183	0.183	0.184	0.186
{ — lactique.....	0.373	Plus aci.	0.367	0.368	0.367	0.368	0.367
{ Acide benzoïque.....	0.173	Acide	0.172	0.171	0.172	0.172	0.174
{ — o. oxybenzoïque.....	0.111	0 ^{sr} 109	0.111	0.110	0.110	0.111	0.112
{ — m. oxybenzoïque.....	0.163	Acide	0.163	0.163	0.163	0.164	0.123 ⁽¹⁾
{ — p. oxybenzoïque.....	0.220	Acide	0.221	0.220	0.220	0.222	0.216 ⁽²⁾

Les acides glycolique et lactique sont respectivement plus énergiques à l'hélianthine A que les acides normaux. Vis-à-vis des autres réactifs, ils sont monobasiques comme ceux-ci.

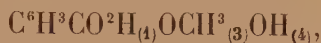
L'acide orthoxybenzoïque se laisse doser à l'orangé Poirrier n° 3, comme aux autres indicateurs.

L'acidité au méthylorange diminue de l'acide orthoxybenzoïque au para, en passant par le méta.

Par contre, elle augmente vis-à-vis du bleu Poirrier, de l'ortho au para. Ces acides phénols manifestent ainsi leur aptitude à former deux séries de combinaisons salines. Le bleu CLB permet de déceler assez nettement la fonction phénolique en position para.

¹ et ² Les résultats obtenus dans ces deux opérations, avec le bleu Poirrier, sont calculés en supposant que, vis-à-vis de ce réactif, une molécule d'acide m. ou p. oxybenzoïque exige deux molécules d'alcali.

Acides polyphénoliques.— Je n'ai pu, malheureusement, essayer que l'acide protocatéchique $C^6H^3CO^2H_{(1)}OH_{(3)}OH_{(4)}$, et son éther méthylé, l'acide vanillique,



deux corps qui m'ont permis de faire quelques observations assez curieuses.

On connaît seulement leurs chaleurs de neutralisation par la soude.

Acide protocatéchique	1 ^o molécule NaOH.....	12 Cal. 9	(B.)
	2 ^o — — —	7, 6	
Acide vanillique	1 ^o molécule NaOH.....	12 Cal. 64	(B.) (1)
	2 ^o — — —	9, 74	
	3 ^o — — —	1, 37	

Données acidimétriques :

CORPS EXAMINÉS	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A					
		Hélianthine	Tournesol	Tournesol orange	Acide rosolique	Phthaléine	Bleu Poirrier
Acide protocatéchique.....	0.142	Acide	0.142	0.142	0.140	0.143	0.138 ⁽²⁾
— vanillique.....	0.118	Acide	0.118	0.117	0.117	0.118	0.117 ⁽³⁾

Ici donc, l'hélianthine indique une acidité peu marquée ; de même que dans les acides méta et paraoxybenzoïques, le Bleu Poirrier agit d'une façon opposée, c'est-à-dire accuse sensiblement la bibasicité. Quant aux autres réactifs, ils décèlent toujours la monovalence.

L'influence prédominante de l'oxhydrile phénolique en position para se trouve ainsi démontrée. En position méta

¹ *An. phy. et ch.* (6), tom. VII, pag. 175 et 187.

² et ³ Les résultats indiqués avec le Bleu Poirrier sont calculés en tenant compte de la bibasicité des deux acides à ce réactif.

dans l'acide protocatéchique, il n'intervient guère plus que lorsqu'il est éthérifié dans l'acide vanillique,

Il est regrettable que je n'aie pas eu à ma disposition de l'acide isovanillique $C^6H^3CO^2H_{(1)}OH_{(3)}OCH^5_{(4)}$ qui aurait probablement viré au bleu Poirrier entre une et deux molécules comme l'acide paraoxybenzoïque.

Acides aminés.— L'action de l'ammoniaque avec un acide alcool pour constituer un acide aminé donne lieu à une première déperdition d'énergie. Il y aurait, d'après M. Berthelot, une sorte de saturation interne entre les fonctions antagonistes, s'effectuant lors de la réunion des deux molécules acide et ammoniaque et, par conséquent, atténuation des propriétés particulières de chacune d'elles.

Les mesures thermochimiques, peu nombreuses, il est vrai, confirment cette manière de voir. D'une part, le glycolle et l'acide métaminobenzoïque dégagent 1 Calorie et 2 Cal. 75 par neutralisation avec HCl étendu, valeurs notablement inférieures à celles dégagées par les amines (13 Cal. et 8 Cal. environ). D'autre part, l'union de ces deux corps à la soude se traduit par :

CORPS EXAMINÉS	CHALEURS de Neutralisation	CHALEURS de formation
Glycocolle.....	3 Cal. 0	«
Acide o. aminobenzoïque...	10, 5	16 Cal. 9
— m. aminobenzoïque..	9, 3	15, 8
— p. aminobenzoïque...	12, 2	15, 9

Tels sont à peu près les seuls résultats connus.

Je ferai remarquer que les trois aminobenzoates ont des chaleurs de formation peu inférieures à celles des benzoates (17 Cal. 5), fait dû au caractère électronégatif du radical phényle.

M. Berthelot ¹ admet que l'écart par rapport aux sels des acides à fonction simple serait sans doute plus grand pour les acides aminés de la série forménique.

Cette idée donnée comme probable, *a priori*, reçoit confirmation des expériences acidimétriques.

CORPS EXAMINÉS	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A					
		Hélianthine	Tournesol	Tournesol orcine	Acide rosolique	Phtaléine	Bleu Poirrier
		Neutre	Neutre	Neutre	Neutre	Neutre	Acide
Glycocolle.....	»	—	—	—	—	—	—
Acide o. aminobenzoïque...	0 ^{gr} 115	—	0 ^{gr} 115	0 ^{gr} 115	0 ^{gr} 115	0 ^{gr} 116	—
— m. aminobenzoïque...	0.125	—	0.124	0.125	0.124	0.124	—
— p. aminobenzoïque...	0.110	—	0.111	0.110	0.110	0.110	—

Le glycocolle est neutre à tous les réactifs, sauf au bleu Poirrier ; les chaleurs de formation de ses sels doivent être très faibles.

Les acides aminobenzoïques neutres à l'hélianthine A sont monobasiques aux autres indicateurs ; le radical phénylamine a moins d'influence dans ce cas que le radical aminé gras du glycocolle, ce qui s'explique par ce que j'ai indiqué pour les amines.

Le bleu Poirrier ne peut servir comme réactif dans les titrages acidimétriques de ces acides.

Acides à liaison éthylénique. — J'ai simplement fait l'étude des acides crotonique, isocrotonique et cinnamique.

¹ Berthelot : *Thermochimie*, pag. 709.

CORPS EXAMINÉS	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A					
		Hélianthine	Tournesol	Tournesol orciné	Acide rosolique	Phthaléine	Bleu Poirrier
Acide crotonique	0 ^{sr} 118	Acide	0 ^{sr} 116	0.117	0.116	0.117	0.118
— isocrotonique.....	0,061	—	0.061	0.060	0.060	0.061	0.062
— cinnamique.....	0,079	—	0.079	0.078	0.078	0.079	0.078

Les données thermiques relatives à leur saturation par les bases n'ont pas été déterminées. Elles doivent être de même grandeur que celles fournies par les acides saturés, à en juger par ces expériences. L'hélianthine A indique, en effet, une acidité très sensiblement équivalente à celle de l'acide normal à même nombre d'atomes de carbone.

II. — ACIDES BIBASIQUES

1° ACIDES BIBASIQUES A FONCTION SIMPLE

Les résultats thermochimiques obtenus par M. Massol¹ avec les diacides de la série oxalique et phtalique sont indiqués dans le tableau ci-dessous, pour les sels de potasse :

CORPS EXAMINÉS	CHALEURS de neutralisation par 2 KOH		CHALEURS de formation du sel neutre de K	
Acide oxalique.....	28 C ^{al} ,5 (B.) ⁽²⁾		58 C ^{al} ,97 (B.)	
— malonique.....	27, 0 (M.)		48, 57 (M.)	
— isosuccinique(méthyl- malonique).....	27, 84 (M.)		49, 12 (M.)	
— succinique).....	26, 4 (Chr.)		46, 40 (Chr.)	
— pyrotartrique ordin. (méthylsuccinique)	26, 48 (M.)		45, 18 (M.)	
— glutarique.....	26, 38 (M.)		44, 23 (M.)	
	par 2 NaOH.			
— o. phtalique.....	27, 3		44, 24 (M.)	
— m. phtalique.....	»		39, 12 (M.)	
— p. phtalique.....	»		38, 42 (M.)	

¹ Massol ; Thèse doctorat ès sciences.

² *Ann. phy. et chim.* (5) tom. 4, pag. 108.

« Dans la série oxalique, les chaleurs de neutralisation »
»décroissent lorsque le poids moléculaire augmente... L'acide »
»oxalique dégage beaucoup plus de chaleur que ses homo- »
»logues supérieurs... Les chaleurs de neutralisation des acides »
»non normaux sont supérieures à celles des acides normaux à »
»même nombre d'atomes de carbone. »

Quant aux chaleurs de formation des sels solides, « elles »
»diminuent à mesure que le poids moléculaire de l'acide aug- »
»mente...; les deux groupements acides exercent l'un sur »
»l'autre une influence réciproque...; dans l'acide malonique, »
»les deux carboxyles sont séparés par un groupement CH^2 , et »
»leur dépendance fonctionnelle est moindre; pour les acides »
»succinique et glutarique, la diminution est de 2 Calories pour »
»chaque CH^2 introduit...; les acides méthylmalonique et »
»métylsuccinique dégagent plus de chaleur que leurs isomères »
»normaux, et cette valeur se rapproche sensiblement de celle »
»de l'acide normal qui renferme un carbone en moins ».

De plus, pour les acides phtaliques, dont les constantes thermiques ont été déterminées par M. Colson ¹ et les chaleurs de formation calculées par M. Massol ², l'énergie acide diminue de l'ortho au méta et au para.

L'étude acidimétrique des diacides à fonction simple, gras et aromatiques, me permet de formuler les mêmes conclusions, ou plutôt de confirmer les mêmes lois.

J'ai déjà montré que les acides monobasiques virent exactement à certains réactifs par une molécule d'alcali. D'autre part, M. Massol indique que la chaleur de formation du sel neutre du diacide est notablement supérieure à celle de deux molécules du sel correspondant d'un monoacide gras. Il

¹ C. R. tom. 101, pag. 245.

² Massol; *loc. cit.*

s'ensuit que les diacides doivent au moins virer avec autant de netteté.

Les acides bibasiques à fonction simple, gras et aromatique, virent très exactement en présence de teinture de tournesol, de phénolphthaleïne, de tournesol orcine, d'acide rosolique, de bleu Poirrier, lorsque, pour une molécule d'acide, on a ajouté deux molécules d'alcali.

Dans la série oxalique, l'acidité mesurée à l'hélianthine A est notablement plus considérable pour le premier terme (acide oxalique) que pour ses homologues supérieurs. Avec ce corps, on atteint presque la formation du sel neutre.

Dans les autres acides normaux, l'acidité va en décroissant avec l'introduction des groupements CH_2 et par conséquent avec l'éloignement des carboxyles, jusqu'à devenir à peu près nulle dans l'acide sébacique $\text{C}^{\text{H}}_{16}(\text{CO}^{\text{H}})^2$, qui est très sensiblement neutre au méthylorange.

Pour les acides phtaliques, on observe une décroissance de l'acidité à l'hélianthine, à partir de l'acide ortho jusqu'à l'acide para.

CORPS EXAMINÉS	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A					
		Hélianthine	Tournesol	Tournesol orcine	Acide rosolique	Phthaléine	Bleu Poirrier
Acide oxalique.....	0 ⁸ .243	Acide	0 ⁸ .240	0 ⁸ .240	0 ⁸ .239	0 ⁸ .239	0 ⁸ .242
— malonique ¹	0.096	De moins en moins acides	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095
— succinique.....	0.069		0.070	0.070	0.069	0.069	0.070
— glutarique.....	0.127		0.126	0.126	0.126	0.127	0.128
— sébacique.....	0.058	Neutre	0.055	0.055	0.056	0.055	0.056
— o. phtalique.....	0.110	Acide	0.111	0.111	0.110	0.111	0.111
— m. phtalique.....	0.040	De moins en moins acides	0.041	0.041	0.040	0.041	0.041
— p. phtalique.....	0.029		0.030	0.030	0.028	0.029	0.028

¹ L'acide malonique vire à l'hélianthine A comme s'il était monobasique c'est-à-dire très sensiblement par une molécule d'alcali.

Les acidités relatives des acides méthylmalonique (isosuccinique) et méthylsuccinique (pyrotartrique ordinaire) sont respectivement égales à celles des acides malonique et succinique, acides normaux à un atome de carbone en moins (l'acide isosuccinique est donc monobasique à l'hélianthine A comme l'acide malonique et une quantité donnée d'acide pyrotartrique en dissolution exige au même réactif, la même quantité de base qu'un poids proportionnel d'acide succinique).

CORPS EXAMINÉS	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A					
		Hélianthine	Tournesol	Tournesol orcine	Acide rosolique	Phlatine	Bleu Poirrier
Acide isosuccinique (méthylmalonique)	0 ^{sr} 031	Mono-basique	0 ^{sr} 030	0 ^{sr} 030	0 ^{sr} 029	0 ^{sr} 030	0 ^{sr} 030
Acide pyrotartrique ordinaire (méthylsuccinique).	0.064	Moins acide	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064

2° ACIDES BIBASIQUES A FONCTION COMPLEXE.

Acides halogénés. — La présence de l'halogène dans un acide bibasique produit le même effet que dans les phénols et les acides monobasiques; elle exalte fortement leur valeur acidimétrique.

J'ai vérifié ce fait uniquement sur l'acide dibromosuccinique; les résultats obtenus comparés à ceux fournis par l'acide succinique sont parfaitement concluants :

CORPS EXAMINÉS A	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A					
		Hélianthine	Tournesol	Tournesol orciné	Acide rosolique	Phthaléine	Bleu Poirrier
Acide succinique.....	0 ^{sr} 069	Acide	0 ^{sr} 070	0 ^{sr} 070	0 ^{sr} 069	0 ^{sr} 069	0 ^{sr} 070
Acide dibromosuccinique....	0.110	0 ^{sr} 109	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110

Acides alcools.— De même que pour les acides monobasiques, l'étude des chaleurs de neutralisation par la soude des acides bibasiques alcools a conduit MM. Gal et Werner à émettre comme règle que « l'introduction de OH dans les acides malonique, succinique abaisse la chaleur totale de neutralisation de deux calories ».

Les déterminations avec la potasse ont permis à M. Massol¹ de confirmer ces résultats.

CORPS EXAMINÉS	CHALEURS DE NEUTRALISATION	
	par 2 NaOH	par 2 KOH
Acide malonique.....	27C, 12 (G. et W.)	27C, 8 (M.)
— tartronique.....	25 56	26 25 (M.)
— succinique.....	26 4 (Chr.)	26 4 (Chr.)
— malique.....	24 8 (G. et W.)	26 23 (M.)
— tartrique.....	25 3 (B.)	25 45 (M.)

Mais la critique déjà adressée à la loi de Gal et Werner comme ne donnant pas l'expression exacte de la valeur acidimétrique garde encore ici toute sa portée. Les chaleurs de formation des sels solides montrent que l'oxhydrile alcoolique, loin de diminuer l'affinité pour les bases, ne fait que l'augmenter (Massol).

¹ Massol, *loc. cit.*

{	Acide malonique.....	2 KOH	48 Cal. 57 (M.)
	— tartronique.....	—	55 Cal. 00 (M.)
{	Acide succinique.....	—	46 Cal. 4 (Chr.)
	— malique.....	—	49 Cal. 15 (M.)
	— tartrique.....	—	53 Cal. 26 (M.)

Les résultats acidimétriques sont d'accord avec ces données.

CORPS EXAMINÉS	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A					
		Hélianthine (1)	Tourne- sol	Tourne- sol orcine	Acide rosolique	Phthaléine	Bleu Poirrier
{	Acide malonique.	0 ^{sr} 096	une molécule	0 ^{sr} 095	0 ^{sr} 095	0 ^{sr} 095	0 ^{sr} 095
	— tartronique.	0.070	plus de 1 molécule	0.069	0.068	0.069	0.068
{	Acide succinique.	0.069	moins de 1 molécule	0.070	0.070	0.069	0.069
	— malique....	0.074	une molécule	0.072	0.072	0.071	0.071
{	— tartrique...	0.097	plus de 1 molécule	0.096	0.095	0.096	0.096

Les diacides alcools sont nettement bibasiques à la phénolphtaléine, au bleu Poirrier, à la teinture de tournesol, au tournesol orcine, à l'acide rosolique.

Vis-à-vis de l'hélianthine A, ils ont une acidité plus grande que les acides bibasiques à fonction simple correspondants. Cette acidité croît avec le nombre d'oxhydriles alcooliques.

Acides aminés. — Mes essais ont porté sur l'acide aspartique dont on n'a pas mesuré les dégagements de chaleur avec les acides. Vis-à-vis de la soude, les données sont bien inférieures à celles des acides à fonction simple.

1°	molécule NaOH.....	3 Cal.,0
2°	— — — — —	3 C.,5

¹ Dans la colonne de l'hélianthine sont indiquées les quantités d'alcali nécessaire pour opérer le virage.

Comme pour le glycocolle, la coexistence des deux fonctions acide et amine dans la même molécule tend à atténuer réciproquement leur action, si bien que l'acide aspartique, quoique possédant deux carboxyles, est presque neutre à l'hélianthine et n'agit que comme acide monobasique vis-à-vis de la phtaléine, du tournesol, du tournesol orcine et de l'acide rosolique.

Le bleu Poirrier décèle ce corps comme bibasique; mais le virage est un peu incertain.

CORPS EXAMINÉ	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A					
		Hélianthine	Tournesol	Tournesol orcine	Acide rosolique	Phtaléine	Bleu Poirrier
Acide aspartique ⁽¹⁾	0 ^{gr} 135	très peu acide	0 ^{gr} 135	0.136	0.136	0.136	0.129

En outre, j'ai complété l'étude de l'acide aspartique par celle de son amide, l'*asparagine*, qui est à la fois acide monobasique, amide et amine.

Seule, la chaleur de neutralisation par HCl étendu a été mesurée; elle est 1 Cal.,8.

La fonction acide de l'asparagine n'est décelée qu'au bleu Poirrier, réactif des acides faibles. Les autres réactifs ne sont pas influencés.

CORPS EXAMINÉ	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A					
		Hélianthine	Tournesol	Tournesol orcine	Acide rosolique	Phtaléine	Bleu Poirrier
Asparagine	0 ^{gr} 213	Neutre	Neutre	Neutre	Neutre	Neutre	0 ^{gr} 207

¹ Les résultats indiqués avec le tournesol, le tournesol orcine, l'acide rosolique et la phtaléine ont été obtenus en supposant qu'une molécule d'acide exige une molécule d'alcali.

Il importerait d'avoir des données thermochimiques plus nombreuses sur ces acides aminés; elles confirmeraient selon toute apparence les résultats acidimétriques.

Acides à liaisons éthyléniques et acétyléniques — Leur étude, comparée à celle des acides bibasiques à fonction simple, donne lieu à quelques remarques particulières.

Les acides maléique, fumarique, itaconique, mésaconique et citraconique ont été l'objet de mes recherches.

On n'a encore mesuré pour ces acides que les chaleurs de neutralisation par la soude; elles oscillent autour de 13 Cal. à 13 Cal., 5 par molécule, comme pour la plupart des acides organiques. Il est donc impossible de tirer de ces données une conclusion nette sur leur valeur acide.

L'acidimétrie permet de combler en partie cette lacune.

Une fonction éthylénique imprime une plus forte affinité pour les bases à l'acide: les acides maléique et fumarique sont plus acides à l'hélianthine A que l'acide succinique (le premier est même très nettement monobasique); les acides itaconique, mésaconique et citraconique donnent lieu, comparativement à l'acide glutarique, à des observations analogues. Aux autres réactifs ces corps sont bibasiques.

L'acidimétrie de l'acide acétylène-dicarbonique démontre encore l'exactitude de ces observations.

La thermochimie de cet acide à fonction acétylénique n'est point faite.

La présence de la triple liaison retarde le virage de l'hélianthine sensiblement jusqu'à la bibasicité.

CORPS EXAMINÉS	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A					
		Hélianthine	Tourne-sol	Tourne-sol orcine	Acide rosolique	Phaléine	Bleu Poirrier
Acide acétylène-dicarbonique	0 ^s .041	0.036	0.040	0.041	0.041	0.040	0.041

L'acide acétylène-dicarbonique a donc une valeur acidimétrique plus forte que les acides maléique et fumarique et, *a fortiori*, que l'acide normal à même nombre d'atomes de carbone (acide succinique).

III. — ACIDES TRIBASIQUES

1° ACIDES TRIBASIQUES A FONCTION SIMPLE

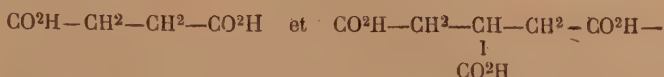
L'histoire thermochimique de l'acide tricarballoylique, le seul qui sera étudié ici, a été faite d'une façon complète par M. Massol ¹.

	Chaleurs de neutralisation	Chaleurs de formation
Acide tricarballoylique	$\left. \begin{array}{l} 1^{\circ} \text{ KOH } 13 \text{ Cal. } 20 \\ 2^{\circ} \text{ — } 13 \text{ — } 77 \\ 3^{\circ} \text{ — } 12 \text{ — } 75 \end{array} \right\}$	3 KOH = 71 Cal. 74 ; moyenne 23 Cal. 91

Les chaleurs moyennes de neutralisation sont un peu plus faibles que celles des acides gras monobasiques, mais les chaleurs de formation des carballoylates sont supérieures à celles des acétates correspondants, quoique inférieures à celles des oxalates.

¹ Massol ; *loc. cit.*

Les formules de constitution des acides succinique et tricarballylique :



montrent que les carboxyles sont séparés par deux carbones.

M. Massol a rapproché ce fait des chaleurs de formation moyennes très voisines des deux sels :

23 Cal. 2 pour le succinate de potassium ;

23 Cal. 9 pour le carballylate de potassium.

Résultats acidimétriques :

CORPS EXAMINÉ	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A					
		Hélianthine	Tournesol	Tournesol ortine	Acide rosolique	Phthaléine	Bleu Poirrier
Acide tricarballylique.....	0 ⁸ 079	Acide	0.078	0.078	0.077	0.078	0.077

L'acide tricarballylique, nettement tribasique à la plupart des colorants, possède cependant vis-à-vis de l'hélianthine A, une énergie acide un peu supérieure à celle de l'acide succinique.

2° TRIACIDES A FONCTION COMPLEXE

Acides alcools. — Le seul étudié est l'acide citrique, dont M. Massol ¹ a déterminé les chaleurs de neutralisation, ainsi que les chaleurs de formation des sels solides, comparées à celles de l'acide tricarballylique.

¹ Massol ; *loc. cit.*

CORPS EXAMINÉS	CHALEURS	CHALEURS DE FORMATION
	DE NEUTRALISATION par KOH	du sel neutre de potassium
Acide tricarballoylique.	Moyenne : 13Cal.24	Moyenne : 23Cal.91
— citrique	Moyenne : 12Cal.89	Moyenne : 12Cal.56

Ces nombres indiquent entre l'acide carballoylique et l'acide citrique les mêmes relations qui existent entre les autres acides à fonction simple et les acides alcools correspondants.

Cependant, l'influence de l'oxhydrile alcoolique paraît moindre que dans les cas précédents. Ce fait, signalé par M. Massol, concorde parfaitement avec les résultats acidimétriques, l'acide citrique virant en présence d'hélianthine A, à très peu de chose près, comme l'acide carballoylique.

CORPS EXAMINÉ	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A					
		Hélianthine	Tournesol	Tournesol ordine	Acide rosolique	Phthaléine	Bleu Poirrier
Acide citrique.....	0.095	0.095	0.094	0.094	0.094	0.094	0.095

Acides à liaison éthylénique. — L'influence des doubles liaisons se fait encore sentir ici.

L'acide aconitique a une valeur acidimétrique plus forte que l'acide tricarballoylique, à l'hélianthine A.

CORPS EXAMINÉS	Quantité mise en œuvre	QUANTITÉ RETROUVÉE A					
		Hélianthine	Tournesol	Tournesol orciné	Acide rosolique	Phthaléine	Bleu Poirrier
Acide tricarballoylique.....	0.079	Acide	0.078	0.078	0.077	0.078	0.077
— aconitique.....	0.082	{ plus acide	0.082	0.081	0.081	0.082	0.082

Cette conclusion a été entrevue au moyen des chaleurs de neutralisation, dont les moyennes des déterminations pour la soude sont :

12 Cal. 04 pour l'acide aconitique
et 12 Cal. 5 pour l'acide carballoylique.

Elle devrait être confirmée par l'évaluation des chaleurs de formation des aconitates solides.

Ces résultats ne doivent point surprendre. Ils sont du même ordre que ceux obtenus jusqu'ici avec les autres acides à chaîne non saturée.

CONCLUSIONS

Je viens d'exposer un travail d'ensemble sur les relations existant entre les phénomènes thermochimiques et les données alcalimétriques et acidimétriques de quelques séries de corps organiques. Je ne reviendrai que brièvement sur ce sujet, mais je ferai ressortir plus nettement l'importance de la question au point de vue des titrages volumétriques. Les résultats obtenus peuvent être classés en deux catégories; ceux qui proviennent : 1° de la comparaison des colorants entre eux, en présence d'une même classe de corps, et 2° de la comparaison d'une même classe de corps vis-à-vis d'un même colorant.

N'est-il pas remarquable de voir les réactifs que j'ai classés comme intermédiaires se conduire tantôt comme l'hélianthine, tantôt comme la phtaléine qui constituent avec le bleu Poirrier les termes extrêmes de l'échelle? Tandis qu'avec la plupart des acides organiques, avec toutes les monoamines, les diamines aromatiques et la phénylhydrazine ces colorants donnent les mêmes résultats que la phtaléine, avec les diamines grasses et l'hydrazine, au contraire, les virages sont conformes à ceux de l'hélianthine.

Les expériences alcalimétriques permettent d'établir un parallélisme complet avec les données thermochimiques.

C'est ainsi que l'on voit pour les amines l'influence d'un groupement aromatique se traduire par un abaissement de

la basicité du corps, abaissement qui peut être amené encore par l'introduction dans AzH^3 de radicaux plus électronégatifs que l'H, et augmenté par la substitution de ces radicaux dans le noyau aromatique lui-même. Ces phénomènes curieux d'abaissement de basicité se produisent encore par l'introduction dans la molécule d'un nouveau radical aminé. Dans les diamines grasses, par exemple, les deux réactifs principaux permettent de déceler deux fonctions basiques différentes, alors qu'il semblerait, d'après les expériences faites sur les monoamines correspondantes, que les diamines devraient être au même titre bibasiques aux deux réactifs. Dans ces dernières l'introduction d'un radical aromatique joue alors le même rôle que dans les monoamines en abaissant de nouveau la basicité (phénylènediamine, butylènediphényldiamine, phénylhydrazine).

En tenant compte de ces observations, le titrage des amines peut être fait avec l'un quelconque de ces indicateurs.

Il n'en est pas ainsi pour les acides.

Si l'hélianthine A permet d'établir une analogie complète entre les phénomènes thermochimiques et acidimétriques, le plus souvent les réactions de partage qui se produisent s'opposent à un dosage rigoureux de l'acide.

La présence dans la molécule de ce dernier d'un élément électronégatif tel que Cl, Br, AzO^2 , OH, de double ou de triple liaison, augmente fortement l'énergie de la fonction acide. Le corps formé peut alors, dans certains cas, être titré à l'hélianthine. Ainsi les acides chloracétiques, o. chloro, o. nitro, et o. oxybenzoïques sont monobasiques dans ces conditions, l'acide dibromosuccinique bibasique, et enfin le trinitrophénol se conduit comme si la molécule contenait une fonction acide fort. Mais la phtaléine, la teinture de tour-

nesol, le tournesol orcine, l'acide rosolique, accusent une basicité dépendant essentiellement de la présence des carboxyles, et permettent toujours d'effectuer le titrage, si l'on tient compte du nombre de carboxyles présents dans la molécule. Il faut cependant excepter les acides aminés gras. Le glycocolle et l'asparagine quoique contenant un carboxyle sont neutres, et l'acide aspartique, malgré la présence de deux CO^2H , est seulement monobasique. Tous ces faits s'accordent parfaitement avec les indications thermochimiques.

Le bleu Poirrier, qui peut être employé comme agent indicateur de titrage pour le phénol, donne des résultats un peu précis seulement avec les monoacides phénols à fonction phénolique en para; dans ce cas, bien entendu, la basicité de l'acide dépend à la fois du carboxyle et de l'oxhydrile; le virage ne se produit qu'après addition de deux molécules d'alcali pour une molécule d'acide; de plus, les deux CO^2H de l'acide aspartique sont décelables à ce réactif.

Les phénomènes alcalimétriques et acidimétriques d'un corps sont donc à la fois sous la dépendance des diverses fonctions de ce corps et du réactif colorant employé.

Le virage de celui-ci relève plutôt des chaleurs de formation des sels à l'état solide que des chaleurs de neutralisation des acides.

Les relations thermochimiques et acidimétriques que cette étude laisse soupçonner font l'objet de nouveaux travaux dans le laboratoire de M. Imbert.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 7 avril 1900.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

A. BENOIST.

Vu

Montpellier, le 6 avril 1900

Le Directeur,

G. MASSOL.

